

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

REC'D 20 JUN 2001

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

199 37 910.6

Anmeldetag:

11. August 1999

Anmelder/Inhaber:

Dr. Georg Mermigidis, Ellwangen/DE

Erstanmelder: Institut für Angewandte Photo-
voltaik GmbH, Gelsenkirchen/DE

Bezeichnung:

Elektrode und photoelektrochemische Zelle so-
wie Verfahren zur Herstellung einer kohlenstoff-
haltigen, druckfähigen Paste und einer Elektrode

IPC:

H 01 M, H 01 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

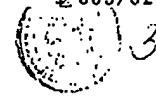
München, den 5. Juni 2001

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

*Wehe**Wehe*



ID1145

Institut für angewandte Photovoltaik GmbH

Beiblatt (Bezeichnung der Erfindung):

Elektrode und photoelektrochemische Zelle sowie Verfahren zur Herstellung einer kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste und einer Elektrode

ID1145

Institut für angewandte Photovoltaik GmbH

ZUSAMMENFASSUNG

Offenbart wird ein Verfahren zum Herstellen einer kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste, insbesondere als Elektrodenmaterial für eine photoelektrochemische Zelle, mit den Schritten:

- Bereitstellen eines Lösungsmittels, das Elektrolytsalze und Elektrolythilfsmittel enthält;
- Zusetzen von 1 bis 30 Gew.-% eines Rußes mit großer Oberfläche und/oder eines Leitfähigkeitsrußes und
- Zusetzen von 1 bis 30 Gew.-% eines Graphits mit sehr kleinem Widerstand, so daß eine Suspension erzeugt wird;
- Rühren des den Ruß und den Kohlenstoff enthaltenden Lösungsmittels, so daß eine im wesentlichen homogene Suspension erzeugt wird;
- Behandeln der homogenisierten Suspension mit Ultraschall, so daß eine druckfähige steife Paste entsteht.

BOEHMERT & BOEHMERT ANWALTSOZIOZETÄT

Boehmert & Boehmert, P.O.B. 10 71 27 - D-28071 Bremen

Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstr. 12

80297 München

DR.-ING. KARL BOEHMERT, FA (1988-1997)
DPL.-ING. ALBERT BOEHMERT, FA (1988-1997)
WEHBLM J. H. STAUDER, RA, Bremen
DR.-ING. WALTER MOHRMANN, FA, Bremen
DPL.-PHYS. DR. HERZ GODDAR, FA, München
DR.-ING. ROLAND LIESEGANG, FA, München
WOLF-DIETER KUNTZEL, RA, Bremen, München
DPL.-PHYS. ROBERT MÜNZHUBER, FA, München
DR. LUDWIG KOLKER, RA, Bremen
DR. (CHEM.) ANDREAS WINKLER, FA, Bremen
MICHAELA MUTH-DIERIG, RA, München
DPL.-PHYS. DR. MARION TONHARDT, FA, München
DR. ANDREAS EBERT-WIEDENFELDER, RA, Bremen
DPL.-ING. EVA LIESEGANG, FA, München

PROF. DR. WILHELM NORDMANN, RA, Bremen
DR. AXEL NORDMANN, RA, Bremen
DR. JAN-BERND NORDMANN, LL.M., RA, Berlin
DPL.-PHYS. EDUARD BAUMANN, FA, München
DR.-ING. GERALD KLÖTSCH, FA, München
DPL.-ING. HANS W. GROBENHO, FA, München
DPL.-ING. SIEGFRIED SCHIMMER, FA, München
DR. ANKE SCHIERHOLZ, RA, München
DPL.-ING. DR. JAN THOMAS, FA, RA, Köln
DPL.-PHYS. CHRISTIAN BEHL, FA, RA, Köln
DPL.-PHYS. DR. DOROTHEE WEBER-BRULS, FA, München
DR.-ING. MATTHIAS PHILIPP, FA, Bremen
DPL.-PHYS. DR. STEFAN SCHÖNE, FA, München
MARTIN WITZ, RA, Bremen
DR. DETMAR SCHAFER, RA, Bremen
DPL.-CHEM. DR. ROLAND WEID, FA, München
DPL.-PHYS. DR.-ING. UWE MANASSE, FA, Bremen
DR. CHRISTIAN CZYCHOWSKI, RA, Berlin
CARL-REINHARD HAARMANN, RA, München
DPL.-BIOL. DR. ARMIN K. DOHMANN, FA, München
DPL.-PHYS. DR. THOMAS L. BITTNER, FA, Köln

PA - Patentanwälte Partnerschaft
RA - Rechtsanwälte Partnerschaft
DPL - Diplom-Ingenieur
DPL - Diplom-Physiker
DPL - Diplom-Biologe
DPL - Diplom-Chemiker
DPL - Diplom-Ingenieur
DPL - Diplom-Physiker
DPL - Diplom-Biologe
DPL - Diplom-Chemiker

Dr. Hans Ulrich May, FA, München
DPL.-CHEM. DR. HANS ULRICH MAY, FA, München

Ihr Zeichen
Your ref.

Ihr Schreiben
Your letter of

Unser Zeichen
Our ref.

Bremen.

Neuanmeldung
Patent

ID1145

10. August 1999

Institut für angewandte Photovoltaik GmbH
Munscheidstraße 14
45886 Gelsenkirchen

Elektrode und photoelektrochemische Zelle sowie Verfahren zur Herstellung einer
kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste und einer Elektrode

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste, insbesondere als Elektrodenmaterial für eine photoelektrochemische Zelle, ein Verfahren zum Herstellen einer Elektrode, insbesondere einer Gegenelektrode einer photoelektrochemischen Zelle, sowie auf eine Elektrode und eine photoelektrochemische Zelle selbst.

- 30.58 -

Hollerstraße 32 - D-28203 Bremen - P.O.B. 10 71 27 - D-28071 Bremen - Telefon +49-421-34990 - Telefax +49-421-3491768

MÜNCHEN - BREMEN - BERLIN - FRANKFURT - DÜSSELDORF - POTSDAM - BRANDENBURG - HOHENKIRCHEN - KIEL - BIELEFELD - ALICANTE

e-mail: postmaster@boehmert-boehmert.de

BOEHMERT & BOEHMERT

2 -

Es sind farbstoffsensibilisierte photoelektrochemische Zellen bekannt, die als Halbleiter ein Material mit sehr großer Bandlücke, wie Titandioxid, verwenden. Da ein solcher Halbleiter mit einer großen Bandlücke dazu führt, daß insbesondere niederenergetische Sonneneinstrahlung nur in geringerem Ausmaß absorbiert wird, wird die Empfindlichkeit bei solchen photoelektrochemischen Zellen durch eine auf die Halbleiterschicht aufgebrachte Farbstoffschicht erhöht.

Die Funktionen der Lichtabsorption und der Ladungsträgertrennung, die bei konventionellen Solarzellen, wie zum Beispiel Siliziumsolarzellen, in einem einzigen Material stattfinden, sind bei solchen farbstoffsensibilisierten Zellen getrennt. Die Lichtabsorption findet im wesentlichen in der farbstoffsensibilisierten Schicht, auch Chromophorschicht genannt, statt, während die Ladungsträgertrennung an der Grenzschicht Halbleiter/Farbstoffschicht stattfindet.

Als Elektrolyt für solche photoelektrochemischen Zellen sind beispielsweise Jodid, Bromid, Hydrochinon oder andere Redoxsysteme geeignet. Als Elektrode werden üblicherweise Metalloxidhalbleiter, insbesondere Titanoxid, verwendet.

Eine photoelektrochemische Zelle, wie sie oben beschrieben ist, ist beispielsweise aus der EP 0 584 307 B1 bekannt.

Als besonders vorteilhaft haben sich bei den photoelektrochemischen Zellen Gegenelektroden aus Kohlenstoff erwiesen. Es werden Kohlenstoff-Pasten hergestellt, die auf das entsprechende Substrat, beispielsweise ein TCO-Glas, aufgebracht und dann getempert bzw. gebrannt werden, um eine stabile Schicht zu erhalten.

Die lichtabsorbierende Schicht, üblicherweise eine TiO_2 -Schicht, kann erst nach dem Brennen bzw. Tempern der Kohlenstoff-Paste sensibilisiert werden, da der Farbstoff temperaturempfindlich ist und beim Brennen zerstört wird. Dies hat zur Folge, daß für die Sensibilisierung viel Farbstoff benötigt wird.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 3 -

Es ist demnach eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer photoelektrochemischen Zelle mit einer Gegenelektrode aus Kohlenstoff sowie des dazu erforderlichen Materials und eine entsprechende Elektrode und photoelektrochemische Zelle zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch die Verfahren gemäß Anspruch 1 und 9 sowie durch die Elektrode gemäß Anspruch 14 und die photoelektrochemische Zelle gemäß Anspruch 18 gelöst. Die Ansprüche 2 bis 8, 9 bis 13, 15 bis 17 und 19 bis 24 stellen besonders vorteilhafte Merkmale und Ausführungsformen dar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen einer kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste, insbesondere als Elektrodenmaterial für eine photochemische Zelle, wird ein Lösungsmittel bereitgestellt, das mit Elektrolytsalzen und Elektrolythilfsmitteln versetzt ist. Dem Lösungsmittel werden 1 bis 30 Gew.-% eines Rußes mit großer Oberfläche und/oder eines Leitfähigkeitsrußes und 1 bis 30 Gew.-% eines Graphits mit sehr kleinem Widerstand zugesetzt. Der Gewichtsanteil ist von den jeweilig eingesetzten elektrolytischen Komponenten abhängig. Die Zugabe von Ruß bzw. Graphit erfolgt, bis die gewünschte Streichfähigkeit der Paste erreicht worden ist. Prinzipiell kann die rußhaltige Paste auf Basis aller geeigneten und auch bisher für eine photoelektrochemische Zelle verwendeten Elektrolyte hergestellt werden. Grundsätzlich werden der Ruß oder das Graphit nicht in einer funktionellen Wechselwirkung mit den elektrolytischen Komponenten stehen. Somit ist die Erfindung auch bei zukünftig noch zu entwickelnden Elektrolyten einsetzbar.

Daraufhin wird die erhaltene Suspension gerührt, um eine im wesentlichen homogene Verteilung zu erhalten. Abschließend wird die homogenisierte Suspension mit Ultraschall behandelt, so daß eine druckfähige steife Paste entsteht.

Die Pasten können durch ihre Impedanz charakterisiert werden.

BOEHMERT & BOEHMERT

4 -

Unter Ruß mit einer großen mikroskopischen Oberfläche ist Ruß zu verstehen, dessen Oberflächen-Gewicht-Verhältnis über $20 \text{ m}^2/\text{g}$ liegt. Als Leitfähigkeitsruße werden solche mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit eingesetzt. Widerstandswerte von maximal $10^{-4} \Omega$ sind akzeptabel. Unter einem Graphit mit sehr kleinem Widerstand ist Graphit zu verstehen, der einen Widerstand in der Größenordnung $10^{-4} \Omega$ oder darunter aufweist.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine druckfähige steife Paste zur Verfügung gestellt, die eine Konsistenz aufweist, die einen Einsatz der Paste als Elektrode bzw. Elektrolyt in einer photoelektrochemischen Zelle ermöglicht. Vorteilhaft ist weiter, die Menge an Elektrolytsalz zu reduzieren. Es hat sich gezeigt, daß eine Reduktion bis auf 40 % der ursprünglich im reinen Elektrolyten enthaltenen Mengen sich auf die Festigkeit der Paste günstig auswirkt.

Da die rußhaltige Paste fließfest ist, kann auf ein Brennen bzw. Tempem vollständig verzichtet werden. Eine Zerstörung des Farbstoffes ist damit ausgeschlossen, und die lichtabsorbierende Schicht kann direkt mit einer Farbstoffschicht sensibilisiert werden. Dadurch werden die aufgrund der absorbierenden Eigenschaften des Kohlenstoffs bei Kohlenstoff-Elektroden auftretenden hohen Farbstoffverluste vermieden, so daß für die Sensibilisierung weniger Farbstoff eingesetzt werden muß, was zu einer deutlichen Kostensenkung führt.

Bevorzugt sind in dem Lösungsmittel Elektrolytsalze und Elektrolythilfsmittel jeweils in einer Konzentration vorhanden, wie sie für die photoelektrochemische Zelle, insbesondere für ein Elektrolyt in einer photoelektrochemischen Zelle, verwendet werden. Als Lösungsmittel wird insbesondere γ -Butyrolacton verwendet.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, daß etwa 10 Gew.-% eines Rußes mit großer Oberfläche und/oder eines Leitfähigkeitsrußes zugesetzt werden. Ebenso als vorteilhaft hat es sich erwiesen, daß etwa 8 Gew.-% eines Graphites mit sehr kleinem Widerstand zugesetzt werden. Dadurch können besonders hohe Wirkungsgrade der photoelektrochemischen Zelle erzielt werden.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 5 -

Als Ruß mit großer mikroskopischer Oberfläche eignet sich insbesondere Degussa-Ruß FW 200, als Leitfähigkeitsruß insbesondere Degussa-Ruß XE2. Als Graphit mit sehr kleinem Widerstand wird bevorzugt Timcal Timrex SFG 44 oder Timcal Timrex SFG 75 verwendet.

Um eine im wesentlichen homogene Suspension zu erzeugen, wird die Suspension mit den zugesetzten Partikeln bevorzugt 5 Minuten gerührt und danach ca. 15 Minuten im Ultraschallbad mit Ultraschall behandelt.

Die Länge der Ultraschallbehandlung hängt von der eingestrahnten Leistung ab und wird solange durchgeführt, bis die Paste die gewünschte Konsistenz aufweist. Die Paste sollte keine Fließfähigkeit aufweisen und ausschließlich streichfähig sein.

Bei einem besonders bevorzugten Verfahren wird Ultraschall mit einer Leistungsdichte von ca. 1 W/cm^3 auf eine Paste mit einem Volumen von 20 cm^3 über einen Zeitraum von 15 Minuten eingestrahlt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen einer Elektrode, insbesondere einer Elektrode einer photoelektrochemischen Zelle, wird eine kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste, insbesondere eine Paste, die nach einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellt ist, bereitgestellt. Die Paste wird auf ein Substrat oder einen Substratverbund aufgebracht und angepaßt. Zur Herstellung einer photoelektrochemischen Zelle wird die Paste direkt auf die poröse lichtreflektierende Isolatorschicht aufgebracht, die die mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht bedeckt, die auf einer Elektrode der photoelektrochemischen Zelle angeordnet ist.

Nach dem Aufbringen und Aufpressen der Paste auf das Substrat weist die Schicht bereits ihren einsatzfähigen Zustand auf, ein Brennen oder Tempern der Schicht, um eine festere Konsistenz zu erhalten, ist nicht notwendig, so daß ein sehr schnelles und damit kostengünstiges Verfahren zum Herstellen einer Elektrode bereitgestellt wird.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 6 -

Bevorzugt wird auf die aufgebrachte und angepreßte Paste ferner eine Graphitschicht aufgebracht, insbesondere durch Aufstäuben. Dadurch wird eine dünne, sehr leitfähige Schicht zur Verfügung gestellt. Die Graphitschicht muß deckend sein, so daß eine horizontale Leitfähigkeit gegeben ist. Eine bis zwei Lagen Graphitteilchen werden ausreichend sein. Die Dicke der Schicht ist damit abhängig von der Partikelgröße der Graphitteilchen, aber auch von der Aufstäubetechnik.

Bevorzugt wird die kohlenstoffhaltige, druckfeste Paste mit einem mit Stoff bespannten Stempel fest auf das Substrat aufgepreßt, um so eine gleichmäßige, dünne Schicht zu erhalten, die in die isolierende Schicht hineingepreßt ist. Ein Sichttest von der Rückseite der Zelle her, ob die TiO_2 -Schicht benetzt ist, zeigt, wann das gewünschte Ergebnis erreicht ist. Der Stempel besteht aus einem Material, das inert gegenüber dem eingesetzten Elektrolyten ist. Sowohl Kunststoff als auch geeignete Metalle können verwendet werden. Er ist mit einem ausreichend saugfähigen Tuch bespannt, um ein Verlaufen des Elektrolyten aufgrund der Volumenreduzierung durch das Zusammenpressen der Paste zu vermeiden und ein Anhaften des Rußes auf dem Stempel zu verhindern. Durch das saugfähige Tuch wird auch der Elektrolyt- und Lösungsmittelgehalt reguliert. Ein anschließendes Absaugen des Elektrolyten entfällt. Die Kräfte für den Stempeldruck sind von der Porosität der lichtreflektierenden Schicht abhängig und so zu wählen, daß eine Benetzung der sensibilisierten Schicht erfolgt und die Haftung der Paste auf der Schicht gewährleistet ist. Hier ist zu beachten, daß der Ruß nicht durch die lichtreflektierende Schicht hindurchgepreßt wird, was unerwünschte Kurzschlüsse verursachen kann. Übliche Drücke liegen in einem Bereich von etwa 100 bis 50000 Pa (1 bis 500 g/cm²). In Laborversuchen war einfaches Aufdrücken mit der Hand ausreichend.

Prinzipiell sind für den Stempel alle Tuche verwendbar, die für den Elektrolyten durchlässig sind, nicht aber für die Ruß- bzw. Graphitteilchen. Diese könnten unter Umständen einen Kurzschluß hervorrufen. Ein solches Tuch bzw. der Stempel können auf einem Sieb ausgewunden werden, falls nachgestempelt werden muß oder um den Stempel für die nächste Pressung einsatzbereit zu machen.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 7 -

Zur Bildung der Isolatorschicht, die zum einen aus der lichtreflektierenden Schicht allein bestehen kann, wird zusätzlich zur Steigerung der isolierenden Eigenschaften eine weitere Schicht aus Tuch, Papier oder Kunststoff aufgelegt, die nur für den Elektrolyten durchlässig sein darf, jedoch nicht für die Ruß- oder Graphitteilchen. Als Isolatorschicht eignet sich insbesondere eine Schicht aus TiO_2 , Tuch oder Papier. Die Isolatorschicht befindet sich zwischen der kohlenstoffhaltigen Paste und der lichtabsorbierenden Schicht.

Eine erfindungsgemäße Elektrode wird insbesondere als Gegenelektrode einer photoelektrochemischen Zelle eingesetzt und umfaßt eine kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste. Diese aus der kohlenstoffhaltigen Paste bestehende Schicht kann einseitig mit einer weiteren aufgestäubten Graphitschicht bedeckt sein. Die Elektrode ist bevorzugt nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben ist, hergestellt, gleiches gilt für die kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste.

Die Elektrode ist im wesentlichen vollständig bei Raumtemperatur herstellbar, es ist kein Tempern oder Brennen und anschließendes Auffüllen beim Einsatz in einer photoelektrochemischen Zelle notwendig, so daß der Herstellungsprozeß wesentlich vereinfacht und verbilligt wird. Die Elektrode weist vergleichbare charakteristische Eigenschaften wie konventionelle Elektroden auf, so daß keine oder nur sehr geringe Leistungs- bzw. Effizienzeinbußen beim Einsatz der erfindungsgemäßen Elektrode in photoelektrochemischen Zellen zu erwarten sind.

Bevorzugt weist die Elektrode eine auf die druckfähige Paste aufgebrachte Graphitschicht, insbesondere eine aufgestäubte Graphitschicht auf, wodurch, wie oben bereits beschrieben, eine dünne und sehr leitfähige Schicht zur Verfügung gestellt wird.

Die Dicke der Elektrode ist den gewünschten Zielvorstellungen anpaßbar, übliche Dicken liegen beim Einsatz in photoelektrochemischen Zellen in einem Bereich von 10 bis 100 μm , bevorzugt bei 20 μm .

BOEHMERT & BOEHMERT

-8-

Die Elektrodenanordnung weist bevorzugt eine leitfähige Schicht und/oder eine Isolierschicht auf, wobei die leitfähige Schicht als zusätzliches Elektrodenelement dienen kann, während die Isolierschicht eine Abschirmung der Elektrodenanordnung bzw. der photoelektrochemischen Zelle ermöglicht.

Eine Elektrode, eine Membran als Isolationsschicht, eine Gegenelektrode, einen Elektrolyten und eine mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht umfassende photoelektrochemische Zelle umfaßt erfindungsgemäß eine Gegenelektrode und ein Elektrolyt, die integral ausgebildet sind und eine Schicht aus einer kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste. Die kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste ist insbesondere nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben ist, hergestellt. Eine solche photoelektrochemische Zelle ist einfach und preiswert herzustellen, ohne entscheidende Einbußen der Leistungsdaten, insbesondere eine verminderte Effizienz der photoelektrochemischen Zelle, im Vergleich mit konventionellen Zellen hinnehmen zu müssen. Der Kosten-Nutzen-Wert einer erfindungsgemäßen Zelle wird damit gegenüber dem Stand der Technik entscheidend verbessert.

Eine besonders vorteilhafte photoelektrochemische Zelle weist eine zusätzliche Graphitschicht auf der kohlenstoffhaltigen Paste auf, die bevorzugt aufgestäubt worden ist.

Ferner ist die Elektrode und/oder die Kombination aus Gegenelektrode und Elektrolyt zusätzlich mit einer elektrisch leitenden Schicht abgedeckt. Diese elektrisch leitende Schicht kann als Elektrodenelement dienen und dabei eine besonders leistungsfähige Elektrodenanordnung bereitstellen.

Bevorzugt ist die photoelektrochemische Zelle, insbesondere die mindestens eine elektrisch leitende Schicht, mit mindestens einer Isolierschicht abgedeckt, die die photoelektrochemische Zelle nach außen abschließen.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 9 -

Als Farbstoff für die sensibilisierte Farbstoffschicht wird bevorzugt ein Ruthenium (Ru)-haltiger Farbstoff eingesetzt, als Material für die leitfähigen Schichten haben sich Metall, ITO oder ein leitfähiges Glas als vorteilhaft erwiesen.

Die erfindungsgemäßen Merkmale und Vorteile werden durch die einzige beigefügte Figur besonders deutlich. Dabei zeigt

Figur 1 schematisch einen Schichtaufbau einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen photoelektrochemischen Zelle, in der eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Gegenelektrode integriert ist.

In Figur 1 ist eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zelle 1 dargestellt. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Schichtdicken nicht maßstabsgetreu dargestellt sind, sondern lediglich der Erläuterung und Darstellung der prinzipiellen Struktur dienen.

Auf einem leitenden Träger 10, hier Indium-Zinn-Oxid (ITO), ist eine lichtabsorbierende Schicht 40, hier Titandioxid TiO_2 aufgebracht. Die Schicht 40 ist auf übliche Weise mit tertiärem Butylpyridin oder einem anderen Pyridinderivat behandelt worden. Die TiO_2 -Schicht ist porös und weist eine raue Oberfläche auf, auf die eine Farbstoffschicht 50, auch Chromophorschicht genannt, aufgebracht ist. Als Farbstoff wurde in dieser Ausführungsform ein Ru-haltiger Farbstoff verwendet. Als lichtabsorbierende Schicht wird, wie bereits oben erläutert, die Kombination der TiO_2 -Schicht 40 und der Farbstoffschicht 50 bezeichnet.

Auf die mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht 40, 50 ist eine lichtreflektierende Isolationsschicht 80 aufgetragen, auf welcher die Elektroden-Elektrolyt-Kombinationsschicht 30 in Form der kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste aufgebracht ist. Die Paste 30 hat einen Anteil von 10 Gew.-% Degussa Ruß FW 200 und einen Anteil von 8 Gew.-% Graphit Timcal Timrex SFG 44. Die Paste wurde vor dem Auftragen auf die lichtabsorbierende Schicht 40, 50 fünf Minuten angerührt und dann 15 Minuten mit Ultraschall behandelt.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 10 -

Die Schicht aus der kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste 30 ist mit einer dünnen, wenige Lagen enthaltenen Graphitschicht 31 versehen, die auf die Pastenschicht 30 aufgestäubt worden ist.

Bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform ist zusätzlich eine ITO-Schicht als leitender Träger 20 vorgesehen.

Die beschriebene photoelektrochemische Zelle ist auf beiden Seiten jeweils durch eine isolierende Schicht 60, 70 abgeschlossen. Die isolierenden Schichten bestehen bevorzugt aus transparentem Material, wie Kunststoff oder Glas. Zumindest eine der isolierenden Schichten 60, 70 muß für das in elektrische Energie umzuwandelnde Licht durchlässig sein, so daß dieses die lichtabsorbierende Schicht 40, 50 erreichen kann. Bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform ist die Isolierschicht 60 aus transparentem Kunststoff hergestellt und dem in elektrische Energie umzuwandelnden Licht zugewandt, und die Isolierschicht 70 ist aus nicht-transparentem Kunststoff hergestellt.

Die in der vorstehenden Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

15

BOEHMERT & BOEHMERT

ANWALTSSOZIOZETAT

Boehmert & Boehmert - P.O.B. 10 71 27 - D-28071 Bremen

Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstr. 12

80297 München

DR.-ING. KARL BOEHMERT, PA (1896-1973)
DIP.-ING. ALBERT BOEHMERT, PA (1890-1973)
WILHELM UND STAHLBERG, RA, Bremen
DR.-ING. WALTER HOERHANN, PA, Bremen
DIP.-PHYS. HEINZ GODDARD, PA, München
DR.-ING. ROLAND LIESEGANG, PA, München
WOLFGANG KLITZKE, RA, Bremen, Altona
DIP.-PHYS. ROBERT KONZILBER, PA (1913-1973)
DR. LUDWIG KOLKER, RA, Bremen
DR. (HND) ANDREAS WINKLER, PA, Bremen
MICHAEL RUTH-DIERIG, RA, München
DIP.-PHYS. DR. MARION TONHARDT, PA, Düsseldorf
DR. ANDREAS EDSAT-WEIDENFELDER, RA, Bremen
DIP.-ING. EVA LIESEGANG, PA, München

PROF. DR. WILHELM NORDEMANN, RA, Braunschweig
DR. AXEL NORDEMANN, RA, Berlin
DR. JAN BRUNO NORDEMANN, LL.M., RA, Berlin
DIP.-PHYS. EDUARD BAUMANN, PA, Düsseldorf
DR.-ING. GERALD KLOPSCHE, PA, Düsseldorf
DIP.-ING. HANS W. GROENING, PA, München
DIP.-ING. SIEGFRIED SCHIRMER, PA, Berlin
DR. ANKE SCHIERHOLT, RA, Potsdam
DIP.-ING. DR. JAN TONNIES, PA, RA, Kiel
DIP.-PHYS. CHRISTIAN RIEHL, PA, Kiel
DIP.-PHYS. DR. DOROTHEE WEBER-BRULS, PA, Frankfurt
DR.-ING. MATTHIAS PILLOP, PA, Bremen
DIP.-PHYS. DR. STEFAN SCHÖNE, PA, München
MARTIN WITZ, RA, Bremen
DR. DETMAR SCHÄFER, RA, Bremen
DIP.-CHEM. DR. ROLAND WEID, PA, Düsseldorf
DIP.-PHYS. DR.-ING. UWE MANASSE, PA, Bremen
DR. CHRISTIAN CZYCHOWSKI, RA, Berlin
CARL-RICHARD HAARMANN, RA, München
DIP.-BIOL. DR. ARMIN K. BOHMANN, PA, München
DIP.-PHYS. DR. THOMAS L. BITTNER, PA, Berlin

PA - Patentanwalt / Patent Attorney
RA - Rechtsanwalt / Lawyer at Law
"- Spezialist Patent Attorney
Alle angestellten sind Volljuristen mit langjähriger Erfahrung im deutschen, niederländischen und belgischen Recht in der Europäischen Patentamt - Altona

In Zusammenarbeit mit dem Institut für angewandte Photovoltaik GmbH
DIP.-CHEM. DR. HANS ULRICH MAY, PA, München

Ihr Zeichen
Your ref.

Ihr Schreiben
Your letter of

Unser Zeichen
Our ref.

Bremen,

Neuanmeldung
Patent

ID1145

10. August 1999

Institut für angewandte Photovoltaik GmbH
Munscheidstraße 14
45886 Gelsenkirchen

Elektrode und photoelektrochemische Zelle sowie Verfahren zur Herstellung einer
kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste und einer Elektrode

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste, insbesondere als Elektrodenmaterial für eine photoelektrochemische Zelle, mit den Schritten:

- 30.58 -

Hollerallee 32 · D-28209 Bremen · P.O.B. 10 71 27 · D-28071 Bremen · Telefon +49-421-34093 · Telefax +49-421-3491768

MÜNCHEN · BREMEN · BERLIN · FRANKFURT · DÜSSELDORF · POTSDAM · BRANDENBURG · HÖKENKIRCHEN · KIEL · BIELEFELD · ALICANTE

e-mail: possums@boelauet-boehmert.de

16

BOEHMERT & BOEHMERT

- 2 -

- Bereitstellen eines Lösungsmittels, das Elektrolytsalze und Elektrolythilfsmittel enthält;
 - Zusetzen von 1 bis 30 Gew.-% eines Rußes mit großer Oberfläche und/oder eines Leitfähigkeitsrußes und
 - Zusetzen von 1 bis 30 Gew.-% eines Graphits mit sehr kleinem Widerstand, so daß eine Suspension erzeugt wird;
 - Rühren des den Ruß und den Kohlenstoff enthaltenden Lösungsmittels, so daß eine im wesentlichen homogene Suspension erzeugt wird;
 - Behandeln der homogenisierten Suspension mit Ultraschall, so daß eine druckfähige steife Paste entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Lösungsmittel Elektrolytsalze und Elektrolythilfsmittel jeweils in einer Konzentration vorhanden sind, wie sie für einen Elektrolyt in einer photoelektrochemischen Zelle verwendet werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel γ -Butyrolacton verwendet wird.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 10 Gew.-% eines Rußes mit großer Oberfläche von 20 m²/g oder darüber und/oder eines Leitfähigkeitsrußes eingesetzt werden.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Leitfähigkeitsruß mit einem Widerstand von maximal $10^{-4} \Omega$ verwendet wird.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 8 Gew.-% eines Graphits mit einem Widerstand von maximal $10^{-4} \Omega$ zugesetzt werden.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 3 -

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension 5 Minuten gerührt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 15 Minuten mit Ultraschall behandelt wird.
9. Verfahren zum Herstellen einer Elektrode, insbesondere einer Elektrode einer photoelektrochemischen Zelle, das die folgenden Schritte umfaßt:
 - Bereitstellen einer kohlenstoffhaltigen druckfähigen Paste, insbesondere einer Paste, die nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt ist,
 - Aufbringen und Anpressen der Paste auf ein Substrat oder ein Substratverbund, insbesondere auf einen eine Elektrode und mindestens eine Lichtabsorbierende Schicht umfassenden Substratverbund für eine photoelektrochemische Zelle.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren ferner das Aufbringen einer Graphitschicht auf die Paste, bevorzugt durch Aufstäuben, umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste mit einem mit Stoff bespannten Stempel auf das Substrat oder den Substratverbund aufgepreßt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat oder der Substratverbund eine lichtreflektierende Isolationsschicht aus TiO_2 enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die isolierenden Eigenschaften des Substrates oder Substratverbundes durch Lagen aus Tuch, Papier oder Kunststofffolien verstärkt sind.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 4 -

14. Elektrodenanordnung, insbesondere Gegenelektrodenanordnung einer photoelektrochemischen Zelle, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine kohlenstoffhaltige druckfähige Paste, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, umfaßt.
15. Elektrodenanordnung nach Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Graphitschicht, insbesondere eine aufgestäubte Graphitschicht, umfaßt.
16. Elektrodenanordnung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke von 10 bis 100 µm, bevorzugt eine Dicke von 20 µm aufweist.
17. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 4 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine leitfähige Schicht und/oder eine Isolationsschicht umfaßt.
18. Photoelektrochemische Zelle, die umfaßt:
 - eine Elektrode,
 - eine Membran als Isolationsschicht
 - eine Gegenelektrode,
 - einen Elektrolyten,
 - eine mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Gegenelektrode und der Elektrolyt integral ausgebildet sind und durch eine Schicht (30) einer kohlenstoffhaltigen druckfähigen Paste, insbesondere einer Paste, die nach einem der Verfahren 1 bis 8 hergestellt ist, gebildet sind.

BOEHMERT & BOEHMERT

- 5 -

19. Photoelektrochemische Zelle nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenelektrode (30) eine Graphitschicht, insbesondere eine aufgestäubte Graphitschicht (31) umfaßt.
20. Photoelektrochemische Zelle nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (10) und/oder die Gegenelektrode (30, 31) mit einer elektrisch leitenden Schicht (10, 20) abgedeckt sind.
21. Photoelektrochemische Zellen nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der elektrisch leitenden Schichten (10, 20) mit einer elektrischen Isolierschicht (60, 70) abgedeckt ist.
22. Photoelektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff für die die Lichtabsorbierende Schicht (40) eine sensibilisierende Farbstoffschicht (50) eingesetzt ist.
23. Photoelektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitende Schicht Metall, ITO oder ein leitfähiges Glas eingesetzt ist.
24. Photoelektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrische Isolierschicht (60, 70) ein isolierendes Glas, ein isolierender Kunststoff oder andere organische oder anorganische Stoffe eingesetzt sind.

Das Patentamt
Darf nicht geändert werden.

	70	
	20	
		31
	30	
	80	
		50
	40	
	10	
	60	

Fig. 1